

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-328259

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

---

(51)Int.Cl.

C23C 22/30

F28F 1/32

F28F 21/08

---

(21)Application number : 11-136668

(71)Applicant : SKY ALUM CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1999

(72)Inventor : SUDO KENJI  
KURATA MASAHIRO  
SASAKI NOBUYOSHI

---

### (54) PRECOATED FIN MATERIAL FOR HEAT EXCHANGER

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a precoated fin material excellent in adhesion for a coating film, free from the generation of forming defects even in the case of being formed by using volatile pressing oil having low viscosity and moreover excellent in corrosion resistance in a precoated fin material for a heat exchanger in which a coating type chromate film has been formed on the surface of an Al alloy base material, and also, a hydrophilic coating film has been formed on the surface of the film.

**SOLUTION:** The coating type chromate film contains 1 to 100 mg/m<sup>2</sup> Cr and moreover contains Zr, P, F, O and H, in which, also, the weight ratio of Cr/Zr lies in the range of 0.5 to 5, the weight ratio of P/Cr to 0.1 to 1, the weight ratio of F/Cr to 0.04 to 2.5, and moreover, the weight ratio of Cr(III)/Cr(VI) in a chromium compd. is controlled to  $\geq 9$ .

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

### CLAIMS

---

#### [Claim(s)]

[Claim 1]In a precoat fin material for heat exchangers with which a coating type chromate film is formed in an aluminum alloy base material surface, and it comes to form a hydrophilic coat film on the coating type chromate film, While doing 1-100 mg/m<sup>2</sup> content of Cr, said coating type chromate film, Contain Zr, P, F, O, and H, respectively, and a weight ratio of Cr/Zr Within the limits of 0.5-5, A precoat fin material for heat exchangers which carries out [ within the limits of 0.1-1 ] a weight ratio of F/Cr for a weight ratio of P/Cr within the limits of 0.04-2.5, and is characterized by having composition which moreover made a weight ratio of Cr(III)/Cr(VI) in a chromium compound nine or more.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the precoat fin material with which the coating type chromate film was formed in the surface of the aluminum alloy sheet metal which is especially a substrate, and the hydrophilic coat film was further formed on that coat about the precoat fin material made from an aluminum alloy used for heat exchangers, such as a room air conditioner.

[0002]

[Description of the Prior Art]It is lightweight to the heat exchanger generally used for a room air conditioner, a car air-conditioner, etc., and the fin material made from an aluminum alloy excellent in processability and thermal conductivity is widely used for it from the former. On the other hand, about the room air conditioner or the car air-conditioner, the miniaturization and energy saving come to be desired strongly, and to raise heat exchanging efficiency further in connection with it is desired strongly in recent years. And starting a louver or narrowing the interval of a fin and a fin, i.e., the interval of the portion into which the air as a heat carrier substance circulates, as a structural policy of the heat exchanger for responding to such a request, is performed from the former. However, when a fin interval is narrowed in this way, it is necessary to improve the hydrophilic nature of a fin surface. Namely, if the hydrophilic nature of a fin surface is insufficient, the waterdrop of the fin surface produced by dew condensation of the moisture in the air at the time of cooling operation will form a bridge between fins, The inconvenience of which the draft resistance to the air which passes through between fins increases, heat exchanging efficiency is conversely reduced, and water jumps out to the exterior with ventilation is also produced, and there is also a problem on which the water of a fin surface stagnates in further for a long period of time, and the corrosion of a fin material advances. The result as for which the angle of contact over the fin surface of the waterdrop produced by dew condensation in the fin surface becomes small if the hydrophilic nature of a fin surface is good on the other hand, Since waterdrop spreads in a fin surface, serves as the water screen and flows down promptly, without forming a bridge between fins, Since it also becomes few a draft resistance and that do not become large and waterdrop jumps out to the exterior by ventilation and the holding time of the water in a fin surface also becomes still shorter, advance of corrosion can also be avoided and corrosion resistance can be raised as a result.

[0003]Then, in order to raise the hydrophilic nature of a fin surface from the former, performing various hydrophilic processings to the fin material surface is performed. On and the surface of the aluminum alloy sheet metal which is a substrate of a fin material in this case. After performing chromate treatment, boehmite treatment, etc. as ground treatment and forming a corrosion resistance film (primer coating layer), Applying and baking an inorganic system paint or various kinds of organic system paints, such as water glass and colloidal silica, drying as hydrophilic processing, and forming a hydrophilic coat film on the corrosion resistance film, is performed widely.

[0004]By the way, in assembling heat exchangers, such as a room air conditioner, using the fin material made from an aluminum alloy, Although the method which fabricates and assembles the aluminum alloy sheet metal for fins to a fin configuration conventionally, and performs formation of a ground corrosion resistance film and hydrophilic coat film formation after that, i.e., a post coat method, was common, These days, mainly from a viewpoint of a productivity drive, formation of a ground corrosion resistance film and formation of the hydrophilic coat film are beforehand performed on the surface of the aluminum alloy sheet metal for fins before a fabricating operation, and the method fabricated and assembled to a fin configuration after that, i.e., a precoat method, is applied more often. And in the case of the latter precoat method, it is required for a fin material (namely, precoat fin material) that the moldability in the state where the ground corrosion resistance film and the hydrophilic coat film were formed should be good.

[0005]On the other hand, these days, volatile high press oil is used by hypoviscosity at the time of the fabricating operation of a fin material, after press forming skips the degreasing process by conventional \*\*\*\* trichloroethylene and alkaline degreaser from viewpoints of a productivity drive, environmental protection, etc., and only stoving is performed more often.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In fabricating the precoat fin material which formed the ground corrosion resistance film and the hydrophilic coat film in aluminum alloy sheet metal beforehand as mentioned above, it is desired for a moldability to be good, but when fabricating especially using the volatile press oil of hypoviscosity, a moldability is wanted to be further excellent. However, when it fabricates in the precoat fin material of the general former using the volatile press oil of hypoviscosity, the actual condition is that molding defects, such as buckling by a collar part, a crack, a jump, occurred in many cases at the time of shaping, and a moldability was not able to say fitness in the meaning.

[0007]As a method for raising the moldability of a precoat fin material conventionally, For example, as shown in JP,4-198287,A, JP,5-311123,A, JP,1-21785,B, or JP,2-25692,B, examination was made towards making lubricity of the surface of a hydrophilic coat film good. However, even when the dynamic friction coefficient of a paint film surface is low when the conventional precoat fin material is fabricated using the volatile press oil of hypoviscosity, and lubricity is good, it has become clear that the above molding defects occur at the time of shaping. As a result of this invention person's etc. repeating examination variously about this point, it became clear that it had had influence with the big adhesion of not only the lubricity of a paint film surface but a coat and a ground on a moldability. Namely, when fabricating using the volatile press oil of hypoviscosity, even if the dynamic friction coefficient of a paint film surface is low, If the adhesion of a coat and a ground is bad, a coat will exfoliate from a ground during shaping and the ground (the corrosion resistance film or the aluminum alloy sheet metal surface) and molding die inferior to lubricity will carry out direct contact, It became clear that agglutination (what is called seizure) arose, therefore it became easy to produce faults, such as the above buckling, a crack, a jump.

[0008]Therefore, in order to improve the moldability of a precoat fin material and to prevent generating of molding defects, such as buckling, a crack, a jump, certainly also in the fabricating operation using hypoviscosity volatility press oil, it is necessary to raise the adhesion of the hydrophilic coat film and ground in a precoat fin material. If the adhesion of the hydrophilic coat film to a ground is raised, the water resisting property of a coat will also improve and it will contribute to corrosion-resistant improvement as a result.

[0009]On the other hand, as an adhesion remedy of a hydrophilic coat film to a ground conventionally, For example, in order to improve the surface disposition of aluminum alloy sheet metal in the stage before forming ground corrosion resistance films, such as chromate treatment, as shown in JP,4-32583,A, JP,4-32585,A, etc., Although carrying out alkali cleaning of the aluminum alloy sheet metal, or etching it is performed, Only by these policies, it is difficult to fully raise the adhesion of the hydrophilic film to a ground, therefore the above problems had occurred at the time of shaping using the volatile press oil of hypoviscosity.

[0010]Namely, in the precoat fin material which formed the ground corrosion resistance film and the hydrophilic coat film in aluminum alloy sheet metal. Even if the adhesion of the ground

corrosion resistance film to the surface of aluminum alloy sheet metal is good, When the ground corrosion resistance film itself was not precise, and the film strength was low and the adhesion of the hydrophilic coat film to a ground corrosion resistance film was inferior, a coat exfoliates easily at the time of shaping especially using hypoviscosity volatility press oil, therefore it was easy to generate the above problems. Therefore, only by the adhesion of the ground corrosion resistance film to the aluminum alloy sheet metal surface being only good, It was difficult in especially being unable to say that the synthetic adhesion of a coat is good, therefore the above problems arising at the time of shaping using hypoviscosity volatility press oil certain and to stabilize and prevent.

[0011] This invention was made against the background of the above situation, and a coating type chromate film is formed especially as a ground corrosion resistance film, And by adjusting the presentation appropriately paying attention to the presentation of the coating type chromate film of a ground itself about the precoat fin material for heat exchangers with which the hydrophilic coat film was formed on the coating type chromate film, It aims at providing the precoat fin material for heat exchangers which was stabilized, it was made to improve, showed the moldability which stabilized and was excellent when [ it was certain and ] it fabricated using the volatile press oil of hypoviscosity by this, and was excellent also in corrosion resistance in the synthetic adhesion of the hydrophilic coat film again.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention persons among various ground corrosion resistance films in a precoat fin material paying attention to a chromate film and a division coating type chromate film Component composition of the coating type chromate film, As a result of repeating examination variously about a relation with the adhesion of a hydrophilic coat film, a coating type chromate film, An oxide of Cr, hydroxide, an phosphate, fluoride, and an oxide of Zr, When it is considered as a composite film which consists of hydroxide, an phosphate, and fluoride and a compound of trivalent chromium Cr(III) makes a chromium compound in a coat a subject's thing, it finds out certain and that it is stabilized and can improve for the adhesion of that coat, and came to make this invention. And in this invention, in order to use a coating type chromate film as the above composite films, we decided to adjust appropriately a presentation of an ingredient contained in that coat especially the amount of Cr(s), a Cr/Zr ratio, a P/Cr ratio, a F/Cr ratio, and trivalent chromium Cr(III) / hexavalent chromium Cr(VI) ratio.

[0013] In a precoat fin material for heat exchangers for which a coating type chromate film is formed in an aluminum alloy base material surface as for this invention, and it specifically comes to form a hydrophilic coat film on that coating type chromate film, While doing 1–100 mg/m<sup>2</sup> content of Cr, said coating type chromate film, Contain Zr, P, F, O, and H, respectively, and a weight ratio of Cr/Zr Within the limits of 0.5–5, A weight ratio of F/Cr is carried out [ within the limits of 0.1–1 ] for a weight ratio of P/Cr within the limits of 0.04–2.5, and it has composition which moreover made a weight ratio of Cr(III)/Cr(VI) in a chromium compound nine or more.

[0014] Furthermore, a precoat fin material for heat exchangers of this invention is explained in detail.

[0015] A precoat fin material for heat exchangers of this invention, Coating mold chromate liquid is fundamentally applied on an aluminum alloy substrate as coating mold chromate treatment, Perform heating for baking desiccation, and it is made to solidify on an aluminum alloy substrate as a coat, and is obtained by applying and baking a hydrophilic coating material and forming a hydrophilic coat film on an obtained coating type chromate film.

[0016] When coating mold chromate liquid of the general former is used here, in the state where it applied on an aluminum alloy substrate, the coating mold chromate liquid. aluminum of a substrate is dissolved, it is generated by aluminum<sup>3+</sup> ion, Cr<sup>6+</sup> ion in coating mold chromate liquid is returned, and a compound of trivalent chromium Cr(III)s, such as an oxide of trivalent chromium Cr(III), hydroxide, and a salt, is generated. However, when such a reaction does not fully progress, a compound of hexavalent chromium Cr(VI) also remains. Anyway, a coating type chromate film makes these Cr compounds a subject, and is in the state where the Cr compounds were fixed as a coat. In coating mold chromate treatment of the general former, The actual

condition is that were only understood as what is naturally only produced about the above reactions, and examination sufficient about a relation with a kind of output, or a presentation of a coating type chromate film and the adhesion of a coat by the reaction was not made.

[0017]this invention person etc. However, a presentation of a reaction in an aluminum alloy base material surface of coating mold chromate liquid and a compound generated by that cause, and by extension, a coating type chromate film, As a result of repeating an experiment and examination repeatedly about a relation with the adhesion of a coat, by the reaction of coating mold chromate liquid in an aluminum alloy base material surface. It found out that film adhesion and corrosion resistance might be raised substantially by making an oxide of Cr, hydroxide, an phosphate, fluoride and an oxide of Zr, hydroxide, an phosphate, and fluoride generate, and making a coat constitute with these conjugated compounds. Namely, film adhesion which was excellent when a coating type chromate film consisted of a single compound of Cr or Zr, It is difficult to acquire corrosion resistance and found out that it could begin by considering it as a composite film of Cr compounds and a Zr compound, and film adhesion and corrosion resistance could be raised substantially. Thus, although a reason for the ability to improve film adhesion and corrosion resistance by considering it as a composite film of Cr compounds and a Zr compound is not clear, still in the present condition. By considering it as these composite films, the surface of a coating type chromate film dissolves at the time of hydrophilic coat film baking, a hydrophilic coat film and a coating type chromate film unify, and it is imagined as a thing with increasing film adhesion.

[0018]When this invention persons make an insoluble phosphate some of Cr compounds in a coating type chromate film, and Zr compounds, The water resisting property of a coating type chromate film and chemical resistance were raised, and it became clear corrosion resistance and film adhesion, and that especially secondary film adhesion (adhesion after soaking in water for a long time) improved.

[0019]And by adding F in coating mold chromate liquid, and fluoride being made to be contained in a coating type chromate film as a result again, The reactivity of coating mold chromate liquid and aluminum which were applied on an aluminum alloy substrate is improved, Next, it found out that film adhesion and corrosion resistance could be improved substantially by making  $\text{Cr}^{6+}$  ion in coating mold chromate liquid fully return so that it may state, and making a compound by  $\text{Cr}^{3+}$  ion, i.e., a compound of trivalent chromium Cr(III), fully generate. That is, F in coating mold chromate liquid promotes the dissolution of aluminum of the substrate, where coating mold chromate liquid is applied to a substrate aluminum alloy. At this time, electronic  $e^-$  produced by lytic reaction of aluminum  $\rightarrow$  aluminum $^{3+} + 3e^-$  contributes for making it return  $\text{Cr}^{6+}$  ion in coating mold chromate liquid to  $\text{Cr}^{3+}$  ion, Although the  $\text{Cr}^{3+}$  ion generates a chromium compound of trivalent chromium Cr(III), A coat constituted with a chromium compound of this trivalent chromium Cr(III), rather than a coat constituted with a chromium compound of hexavalent chromium Cr(VI), it is markedly alike, and elaborates, therefore a chromium compound of trivalent chromium Cr(III) is contributed to the film adhesion of a coating type chromate film, and corrosion-resistant improvement. If reduction of  $\text{Cr}^{6+}$  ion does not fully progress, a compound of hexavalent chromium Cr(VI) will remain so much in a coating type chromate film, but. Since it is generally water solubility, if a compound of hexavalent chromium Cr(VI) has much hexavalent chromium Cr(VI) in a coat, when a precoat fin is put to water, hexavalent chromium Cr(VI) will be eluted and it will cause environmental pollution. Therefore, as for Cr in a coating type chromate film, it is effective for to exist as a compound of trivalent chromium Cr(III) to be desired, and to improve reactivity with aluminum of coating mold chromate liquid by addition of F for that purpose.

[0020]As mentioned above, in order to improve the film adhesion of a coating type chromate film, and corrosion resistance. a coat -- Cr compounds (an oxide, hydroxide, an phosphate, fluoride) and a Zr compound (an oxide.) It is necessary to consider it as a composite film which consists of hydroxide, an phosphate, and fluoride. Especially addition of P is effective in improvement in corrosion resistance and secondary film adhesion through waterproof and chemical-resistant improvement, and addition of F is still more effective in film adhesion which leads eburnation of a

coat by improving reactivity and promoting generation of a compound which is trivalent chromium Cr(III), and corrosion-resistant improvement. So, in this invention, Zr and P besides Cr, and F were made indispensable as a constituent of a coating type chromate film. In order to make a compound of Cr, a compound of Zr especially an oxide, and hydroxide generate, O and H are also indispensable, therefore O and H were also made into an indispensable constituent of a coating type chromate film.

[0021]Furthermore, a reason for component composition range limitation of a coating type chromate film in a precoat fin material for heat exchangers of this invention is explained.

[0022]About the amount of Cr(s) of a coating type chromate film, it carries out within the limits of  $1 - 100 \text{ mg/m}^2$  as a metal Cr equivalent unit first. If film adhesion with the amount of Cr(s) sufficient by less than  $1 \text{ mg/m}^2$  and corrosion resistance are not acquired but  $100 \text{ mg/m}^2$  is exceeded on the other hand, it will be in a state where a coat [ become / easy to produce a crack ] is weak against a coat, therefore film adhesion will fall. Therefore, it is necessary to carry out the amount of Cr(s) within the limits of  $1-100 \text{ mg/m}^2$ .

[0023]A ratio of Cr/Zr in a coating type chromate film carries out within the limits of 0.5–5 by a weight ratio. A Cr/Zr weight ratio becomes superfluous [ Cr compounds in a coat ] at less than 0.5, if a Cr/Zr weight ratio exceeds 5 on the other hand, a Zr compound in a coat will become superfluous, and neither of the cases can expect an extensive improvement of film adhesion and corrosion resistance. this invention person's etc. experiment has proved that large improvement in film adhesion and corrosion resistance can be aimed at for the first time when it contains Cr compounds and a Zr compound so that a Cr/Zr weight ratio may become within the limits of 0.5–5.

[0024]Furthermore, the P/Cr ratio in a coating type chromate film needs to carry out within the limits of 0.1–1 by a weight ratio. It becomes difficult for there to be little quantity of phosphoric acid chromium salt in which a P/Cr weight ratio is generated by less than 0.1, and a phosphoric acid zirconium salt, and for a waterproof and chemical-resistant improved effect not to be acquired, therefore to aim at improvement in corrosion resistance and secondary coat adhesion. On the other hand, if a P/Cr weight ratio exceeds 1, a superfluous phosphate remains in a coat, when a precoat fin is put to water, P will be eluted, and it will become a cause of environmental pollution.

[0025]The F/Cr ratio in a coating type chromate film needs to carry out within the limits of 0.04–2.5 by a weight ratio. A F/Cr weight ratio in a coat by less than 0.04. The reactivity of coating mold chromate liquid in the state where there were also too few amounts of F in coating mold chromate liquid, and they applied coating mold chromate liquid to an aluminum alloy base material surface, and aluminum cannot fully be improved, Therefore, reduction to  $\text{Cr}^{3+}$  ion of  $\text{Cr}^{6+}$  ion does not fully progress, but hexavalent chromium Cr(VI) remains so much in a coat as a result, Since Cr(VI) can be eluted where a precoat fin is put to water, and it can become a cause which causes environmental pollution, and quantity of a compound of trivalent chromium Cr(III) in a coat can be insufficient and the compactness of a coat cannot be raised, film adhesion and corrosion resistance cannot fully be raised. On the other hand, if a F/Cr weight ratio in a coat exceeds 2.5, the amount of F will become superfluous, fluorides, such as aluminum fluoride in a coat, will increase, precision of a coat will be lost, and film adhesion and corrosion resistance will fall conversely. Therefore, it is necessary to carry out the amount of F in a coat within the limits of 0.04–2.5.

[0026]a ratio of trivalent chromium Cr(III) in a chromium compound [ in / furthermore / a coating type chromate film ], and hexavalent chromium Cr(VI) — it is necessary to make Cr(III)/Cr(VI) into a weight ratio, and it needs to carry out to nine or more. Cr(III) / Cr(VI) weight ratio by less than nine. While quantity of water-soluble Cr(VI) compound in a coat increases, Cr(VI) is eluted where a precoat fin is put to water, and becoming a cause of environmental pollution, Since quantity of Cr(III) compound in a coat is not enough, precision of a coat cannot fully be raised and film adhesion and corrosion resistance cannot fully be raised.

[0027]In a coating type chromate film, in order to generate compounds, such as an oxide of Zr, chromium, and hydroxide besides the above-mentioned Cr, Zr, P, and F, O and H contain.

Although not limited for these amounts of O, and the amount in particular of H, generally from relations, such as the amount of Cr(s) and a Cr/Zr weight ratio, and a kind of an oxide generated and hydroxide, the amount of O, As for the amount of H, it is desirable to make it contain so that a H/Cr weight ratio may become 0.05 to about 0.25 so that an O/Cr weight ratio may become 0.5 to about three. However, O and H which contain these amounts of O and the amount of H in a pitch in a coating type chromate film assume that it is removing.

[0028]In order to fix the above Cr compounds and a Zr compound to an aluminum alloy base material surface as a coat and to raise a moldability, a pitch may be included in a coating type chromate film. Although not limited in particular for quantity of a pitch in that case, it is preferred to make resin / Cr weight ratio about into 0.1 to one generally.

[0029]

[Embodiment of the Invention]In short, from the former, the aluminum alloy sheet metal used as a substrate with the precoat fin material for heat exchangers of this invention is used as a fin material for heat exchangers, and should not just be limited in particular. Namely, pure aluminium system alloys, such as 1100 alloys of JIS, 1050 alloys, and 1N30 alloy, Or aluminum-Mg-Si system alloys, such as aluminum-Mg system alloys, such as aluminum-Mn system alloys, such as aluminum-Cu system alloys, such as 2017 alloys and 2024 alloys, and 3003 alloys, and 3004 alloys, 5052 alloys, and 5083 alloys, and further 6061 alloys, etc. can be used. The shape of an aluminum alloy substrate is just sheet metal about 50–200 micrometers thick in short, and any of a sheet or a coil may be sufficient as it.

[0030]In manufacturing the precoat fin material for heat exchangers of this invention, To the above aluminum alloy substrates (sheet metal), degreasing, rinsing, What is necessary is to apply coating mold chromate liquid, to perform heating for the afterbaking attachment desiccation, to make it solidify as a coat on a substrate, to apply a paint for a hydrophilic coat film on the obtained coating type chromate film, and just to perform baking desiccation, after performing desiccation and cooling.

[0031]Here, in applying coating mold chromate liquid on an aluminum alloy substrate, in order to form the coating type chromate film which is a corrosion resistance film, it is necessary to remove the aluminum oxide film and hydroxylation film of rolling oil content which were generated by rolling and annealing by a degreasing process. Although not limited in particular for this degreasing process, as alkali HIBITA A hydroxylation compound, It is appropriate to use the degreasing treatment agent which contains one sort of alkali compounds, such as a phosphoric acid compound, a carbonate compound, and a silicic acid compound, or two sorts or more, and contains the surface-active agent whose HLB is 11 to about 15 for removal of the oil of an aluminum alloy base material surface and distribution.

[0032]Thus, it is not limited especially as a means for applying coating mold chromate liquid to the aluminum alloy base material surface where the oxide film containing rolling oil and the hydroxylation film were removed, and what is necessary is just to apply with a roll coater, a spray, etc. generally. As for the temperature (solution temperature) of the coating mold chromate liquid at the time of spreading, it is preferred to carry out within the limits of 10–45 \*\*.

[0033]After applying coating mold chromate liquid to an aluminum alloy base material surface, heating for baking desiccation is performed, but as for time until it starts heating, it is preferred after spreading to consider it as 0.5 seconds or more and 60 seconds or less. What is necessary is just to let preferably 40–300 \*\* of heating for baking desiccation be the conditions for 5 seconds – 30 seconds several seconds – several minutes within the limits of 150–250 \*\*.

[0034]Thus, the coating type chromate film formed in an aluminum alloy base material surface, As already stated, while doing 1–100 mg/m<sup>2</sup> content of Cr, Contain Zr, P, F, O, and H, respectively, and a Cr/Zr weight ratio Within the limits of 0.5–5, In a P/Cr weight ratio, a F/Cr weight ratio Within the limits of 0.04–2.5, [ within the limits of 0.1–1 ] Cr compounds (the oxide, hydroxide, the phosphate, the fluoride) and a Zr compound (the oxide, hydroxide, the phosphate, the fluoride) which have a Cr(III)/Cr(VI) weight ratio or more in nine should be made into the subject, and it should be fixed as a coat with resin in these compounds. And also as coating mold chromate liquid to apply, Cr, Zr, P, F, O, and H shall be contained as mentioned above.

[0035]As a Cr supply source in coating mold chromate liquid here Hexavalent chromium acid ( $\text{CrO}_3$ ), Although it is preferred to use the thing containing fluoridation Zr acid as fluoric acid and a Zr supply source as phosphoric acid and an F supply source as a P supply source, It is desirable to add the reducing agent of organic systems, such as formaldehyde, and to make  $\text{Cr}^{3+}$  exist the way things stand, since the great portion of Cr in liquid is  $\text{Cr}^{6+}$ . If the ratio of  $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{6+})$  in coating mold chromate liquid is 0.5 or more, Cr(III) / Cr(VI) weight ratio in a coat are securable for nine or more on the above baking conditions. What is necessary is for what is necessary to be just to adjust so that it may become each component weight ratio in the coat which already stated, and the same ratio, and just to set suitably with the characteristic of a coater, etc. about concentration about the ingredient ratio of each element in coating mold chromate liquid. In order to fix a coat to coating mold chromate liquid on a substrate and to raise a moldability, it is usual to make resin contain so that the weight ratio of resin/Cr may become 0.1 to about one, but. As the resin, polyacrylic acid, polyacrylate, polyacrylamide of using the acrylic resin excellent in corrosion resistance, etc. are preferred.

[0036]As a substrate paint of the hydrophilic coat film formed on a coating type chromate film, as long as it has hydrophilic nature, any of an organic high polymer system paint and an inorganic system paint may be used. As an organic high polymer system paint substrate used for a hydrophilic coat film, Cellulose type resin, such as polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose, Acrylic resin and epoxy system resin which made acrylamide, acrylic acid, acrylic ester, etc. the subject are suitable, and they may be these independent polymer, two or more sorts of mixtures, or these copolymers. These resin may be self-bridge construction type things, and if needed HEKISABUCHI roll melamine, A hardening agent called the compound which has urea or the isocyanate group to which melamine compounds, such as HEKISABUCHI roll methylmelamine, the compound containing an epoxy group, and the BUCHIRORU group were made to add may be added. As an inorganic system paint used for a hydrophilic coat film on the other hand, it may be an inorganic system paint which makes water glass, colloidal silica, etc. a subject, and they may be mixed paints, such as an acrylic resin or polyvinyl alcohol. Metal cross linking agents, such as zirconic acid, may be added.

[0037]Furthermore in these hydrophilic coat film formation paints, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, a sorbitan fatty acid ester, A polyoxyethylene addition sorbitan fatty acid ester, sucrose fatty acid ester, A polyoxyethylene polyoxy propylene block copolymer, polyoxyethylene lanolin alcoholic ether, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene alkylamine ether, Cation system surface-active agents, such as anionic system surface-active agents, such as dialkyl sulfosuccinate, an alkyl-sulfonic-acid salt, alkyl-phosphoric-acid ester, and polyoxyethylene alkyl phosphate, and alkyl trimethylammonium chloride, may be included.

[0038]The coverage of a hydrophilic coat film paint, stoving temperature, and stoving time, Although it cannot specify with the characteristic of a hydrophilic coat film formation paint, the characteristic of a stoving furnace, etc., when it is a thing of an organic high polymer system, as the amount of coats —  $0.1\text{--}5\text{g}/\text{m}^2$  — in a heat-curing type case,  $140\text{--}300^\circ\text{C}$  of  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  and stoving time of  $0.2\text{--}1.5\text{g}/\text{m}^2$  and stoving temperature are 10 to 30 seconds for 5 to 60 seconds preferably. Even if hydrophilic nature becomes insufficient easily by less than  $0.1\text{ g}/\text{m}^2$  and the amount of coats exceeds  $5\text{ g}/\text{m}^2$ , hydrophilic nature does not improve, but a cost rise is only caused. on the other hand — the case of inorganic system hydrophilic coat films, such as a water glass system and a colloidal silica system, — the amount of Si —  $20\text{--}400\text{mg}/\text{m}^2$  — the range of  $50\text{--}300\text{ mg}/\text{m}^2$  is preferably good. Hydrophilic nature not only does not improve any more, but [ even if hydrophilic nature sufficient by less than  $50\text{ mg}/\text{m}^2$  is not acquired and it exceeds  $400\text{ mg}/\text{m}^2$ , ], The depositing silicon compound becomes powdered, film adhesion will fall, and problems, like in press forming etc., a coat exfoliates easily will arise.

[0039]

[Example]0.1-mm-thick aluminum alloy sheet metal (JIS 1100 alloy H24 material) is prepared as



example 1 substrate, Rinsing desiccation was performed after the 1% solution of the alkali system degreaser (the Nippon Paint [ Co., Ltd. ] make, a trade name: surfboard cleaner 330) which contains a surface-active agent in the sheet metal performed spray degreasing (spray pressure =  $2\text{kgf/cm}^2$ , spray time = 10 seconds) at 60 \*\*. Then, the coating mold chromate liquid to which various composition ratios were changed including chromic acid, phosphoric acid, fluoric acid, and fluoridation zirconic acid was applied, heating baking was carried out for 15 seconds in 150 \*\* atmosphere, and the coating type chromate film of the coat presentation as shown in Table 1 was produced. The water glass system paint (Nippon Paint Co., Ltd. make and trade name: SAT131) was applied as a hydrophilic coating material on this coating type chromate film, heating baking was carried out for 20 seconds at 200 \*\*, the hydrophilic coat film of  $200\text{ mg/m}^2$  was formed in the amount of Si, and the precoat fin material was obtained.

[0040] About the obtained precoat fin material, elution of film adhesion, corrosion resistance, and Cr and P was investigated as follows.

[0041] Film adhesion: Rubbing of the paint film surface same part was carried out by a 3/16 inchphi steel ball, load 100gf, and an unlubricated condition, and the number of times to coat exfoliation was counted. The valuation basis is as follows.

O : — even if it slides 15 times — exfoliation-less O : — exfoliate by less than [ more than exfoliation x:1 time 5 time ] in less than 15 times 10 times or more less than [ more than exfoliation \*\*:5 time 10 time ] [0042] Corrosion resistance: The neutral salt spray test (SST) was done for 1000 hours, and was evaluated as follows.

O : — less than [ less than 0.25% of corrosion-area-percent \*\*:0.25% or more corrosion area percent / 2.5% ] x : — not less than 2.5% of corrosion area percent [0043] Cr elution, P elution:

0.3 m of precoat fin <sup>2</sup> was immersed into 200 ml of pure water for 72 hours, and the quantity of Cr and P in the liquid was measured by ICP, and was evaluated as follows.

O : more than less than [ more than less than / more than less than 0.1ppm O:0.1ppm 0.3ppm / \*\*:0.3ppm 0.7ppm ] x:0.7ppm [0044] These evaluation results are combined all over Table 1, and are shown.

[0045]

[Table 1]

表 1

		塗布型クロメート皮膜の成分組成					評 価			
		Cr ( $\text{mg/m}^2$ )	Cr/Zr (重量比)	P/Cr (重量比)	F/Cr (重量比)	Cr(III)/Cr(VI) (重量比)	塗膜 密着性	耐食性	Cr 溶出	P 溶出
実 施 例	1-1	1	5	0.1	0.04	9.2	○	○	○	○
	1-2	10	0.5	0.25	2	11	○	○	○	○
	1-3	10	1	0.25	2	10	◎	○	○	◎
	1-4	20	5	0.25	2	9.5	○	○	○	◎
	1-5	20	1	0.1	2	10	○	○	○	◎
	1-6	20	0.5	0.25	2	11	○	○	◎	◎
	1-7	20	1	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	1-8	20	5	0.25	2	9.5	○	○	○	◎
	1-9	20	1	0.5	2	11	◎	○	◎	○
	1-10	20	1	1	2	12	○	○	◎	○
	1-11	50	1	0.25	0.04	9	○	○	○	○
	1-12	50	1	0.25	1	9.8	◎	○	○	◎
	1-13	50	1	0.25	2.5	13	◎	○	○	◎
	1-14	100	0.5	0.25	2.5	13	○	○	○	◎
比 較 例	1-1	20	Zr=0	0.25	2	9.6	x	x	○	○
	1-2	20	1	0.05	2	10	△	x	○	◎
	1-3	20	1	2	2	12	○	○	◎	x
	1-4	20	1	0.25	0.01	6	○	△	x	○
	1-5	20	1	0.25	0	3	x	△	x	◎
	1-6	20	1	0.25	3	15	x	○	◎	◎

[0046] After forming a coating type chromate film like example 2 Example 1, as a hydrophilic coat film paint, The organic system paint (Nippon Paint Co., Ltd. make and trade name: SAT240) was applied, heating baking was carried out for 20 seconds at 200 \*\*, the hydrophilic coat film of amount of coats  $1.0\text{ g/m}^2$  was formed, and the precoat fin material was obtained.

[0047] About each precoat fin material, elution of the product made from coat adhesion, corrosion resistance, and Cr and P as well as Example 1 was investigated. The result is combined all over Table 2, and is shown.

[0048]

[Table 2]

表 2

		塗布型クロメート皮膜の成分組成					評 価			
		Cr (mg/m <sup>2</sup> )	Cr/Zr (重量比)	P/Cr (重量比)	F/Cr (重量比)	Cr(III)/Cr(VI) (重量比)	塗膜 密着性	耐食性	Cr 溶出	P 溶出
実 施 例	2-1	1	5	0.1	0.04	9.2	○	○	○	○
	2-2	10	0.5	0.25	2	11	○	○	○	○
	2-3	10	1	0.25	2	10	◎	○	○	◎
	2-4	20	5	0.25	2	9.5	○	○	○	◎
	2-5	20	1	0.1	2	10	○	○	○	◎
	2-6	20	0.5	0.25	2	11	○	○	◎	◎
	2-7	20	1	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	2-8	20	5	0.25	2	9.5	○	○	○	◎
	2-9	20	1	0.5	2	11	◎	○	◎	○
	2-10	20	1	1	2	12	○	○	◎	○
	2-11	50	1	0.25	0.04	9	○	○	○	○
	2-12	50	1	0.25	1	9.8	◎	○	○	◎
	2-13	50	1	0.25	2.5	13	◎	○	○	◎
	2-14	100	0.5	0.25	2.5	13	○	○	○	◎
比 較 例	2-1	20	Zr = 0	0.25	2	9.6	△	×	○	○
	2-2	20	1	0.05	2	10	△	×	○	◎
	2-3	20	1	2	2	12	○	○	◎	×
	2-4	20	1	0.25	0.01	6	○	△	×	○
	2-5	20	1	0.25	0	3	△	△	×	◎
	2-6	20	1	0.25	3	15	×	○	◎	◎

[0049] In each precoat fin material of Example 1-1 to 1-14, and Example 2-1 to 2-14 with which the presentation of the coating type chromate film became within the limits of this invention as shown in Table 1 and Table 2, There were also little all, and Cr elution at the time of excelling in corrosion resistance, while good film adhesion is shown, and moreover putting to water and P elution, and it was checked that there is also no fear of environmental pollution.

[0050] On the other hand, although the Cr/Zr weight ratio in a coating type chromate film was the example which was less than 0.5, both film adhesion and corrosion resistance were inferior in comparative example 1-1,2-1 in these cases. Although the P/Cr weight ratio in a coating type chromate film was the example which was less than 0.04, comparative example 1-2,2-2 was inferior to corrosion resistance while it was a little inferior to film adhesion in these cases. And although comparative example 1-3,2-3 was the example for which the P/Cr weight ratio in a coat was over 1, it became clear again in these cases that film adhesion and corrosion resistance had much P elution of a comparatively good thing. Furthermore, the F/Cr weight ratio in a coat was less than 0.04, and although Cr(III) / Cr(VI) weight ratio was less than nine examples, corrosion resistance was a little inferior in comparative example 1-4,2-4 in these cases, and it became clear that there was much Cr elution. Although F was not contained in the coat and comparative example 1-5,2-5 had extremely small Cr(III) / Cr(VI) weight ratio, while it was inferior to film adhesion in these cases, it became clear to corrosion resistance that it is mist and that it was inferior with much [ moreover ] Cr elution. Furthermore, it became clear that comparative example 1-6,2-6 was inferior to film adhesion also in these cases although the F/Cr ratio in a coat is a high example exceeding 2.5.

[0051]

[Effect of the Invention] So that clearly also from the above-mentioned example the precoat fin material for heat exchangers of this invention, As a precoat fin material for heat exchangers with which a coating type chromate film is formed in the base material surface which consists of aluminum alloys, and it comes to form a hydrophilic coat film on the coating type chromate film, Set up the presentation of a coating type chromate film appropriately, and a coating type chromate film A chromium compound especially the oxide of Cr(III), hydroxide, an phosphate, and fluoride, By considering it as the coat which consists of a zirconium compound especially the oxide of Zr, hydroxide, an phosphate, and fluoride, There are few possibilities that the adhesion of a coat can be raised more nearly substantially than before, therefore a coat may exfoliate at the time of shaping of a precoat fin material, Without molding defects, such as buckling by a collar part etc., a crack, a jump, arising, even when performing a fabricating operation especially using the volatile press oil of hypoviscosity, it is stabilized, and can fabricate to an excellent article, and corrosion resistance is also remarkably excellent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-328259  
(P2000-328259A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 22/30		C 2 3 C 22/30	4 K 0 2 6
F 2 8 F 1/32		F 2 8 F 1/32	G
21/08		21/08	A
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-136668	(71) 出願人	000107538 スカイアルミニウム株式会社 東京都墨田区錦糸一丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年5月18日 (1999. 5. 18)	(72) 発明者	須藤 建次 東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 スカイ アルミニウム株式会社内
		(72) 発明者	倉田 正裕 東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 スカイ アルミニウム株式会社内
		(74) 代理人	100083275 弁理士 豊田 武久
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 熱交換器用プレコートフィン材

(57) 【要約】

【課題】 Al合金基材表面に塗布型クロメート皮膜が形成され、かつその皮膜表面に親水性塗膜が形成される熱交換器用プレコートフィン材において、塗膜密着性が優れていて、低粘度の揮発性プレス油を用いて成形した場合でも成形欠陥が発生せず、耐食性にも優れたプレコートフィン材を提供する。

【解決手段】 塗布型クロメート皮膜が、Crを1~100mg/m<sup>2</sup>含有するとともに、Zr, P, F, O, Hをそれぞれ含有し、かつCr/Zrの重量比が0.5~5の範囲内、P/Crの重量比を0.1~1の範囲内、F/Crの重量比を0.04~2.5の範囲内とされ、しかもクロム化合物中のCr(III)/Cr(VI)の重量比を9以上とした構成とされていることを特徴とする、熱交換器用プレコートフィン材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム合金基材表面に塗布型クロメート皮膜が形成され、かつその塗布型クロメート皮膜上に親水性塗膜が形成されてなる熱交換器用プレコートフィン材において、

前記塗布型クロメート皮膜が、Crを1～100mg/m<sup>2</sup>含有するとともに、Zr、P、F、O、Hをそれぞれ含有し、かつCr/Zrの重量比を0.5～5の範囲内、P/Crの重量比を0.1～1の範囲内、F/Crの重量比を0.04～2.5の範囲内とし、しかもクロム化合物中のCr(III)/Cr(VI)の重量比を9以上とした構成とされていることを特徴とする、熱交換器用プレコートフィン材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明はルームエアコン等の熱交換器に使用されるアルミニウム合金製プレコートフィン材に関し、特に基材であるアルミニウム合金薄板の表面に塗布型クロメート皮膜が形成され、さらにその皮膜上に親水性塗膜が形成されたプレコートフィン材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般にルームエアコンやカーエアコン等に使用される熱交換器には、軽量でかつ加工性、熱伝導性に優れたアルミニウム合金製フィン材が従来から広く使用されている。一方近年、ルームエアコンやカーエアコン等については、そのコンパクト化、省エネルギー化が強く望まれるようになり、それに伴って熱交換効率をより一層向上させることが強く望まれている。そしてこのような要請に応えるための熱交換器の構造的な方策として、ルーバーを立ち起こしたり、フィンとフィンとの間隔、すなわち熱媒体物質としての空気が流通する部分の間隔を狭くすることが従来から行なわれている。ところがこのようにフィン間隔を狭くした場合、フィン表面の親水性を高めることが必要となる。すなわち、フィン表面の親水性が不十分であれば、冷房運転時に空気中の水分の結露により生じたフィン表面の水滴がフィン間にブリッジを形成して、フィン間を通過する空気に対する通風抵抗が増大し、そのため逆に熱交換効率を低下させてしまい、また水が通風とともに外部へ飛び出してしまう不都合も生じ、さらにはフィン表面の水が長期間滞留してフィン材の腐食が進行してしまう問題もある。一方フィン表面の親水性が良好であれば、フィン表面に結露により生じた水滴のフィン表面に対する接触角が小さくなる結果、水滴はフィン間でブリッジを形成することなく、フィン表面で拡がって水膜となり、速やかに流下するため、通風抵抗も大きくならず、また通風によって水滴が外部へ飛び出してしまうことも少なく、さらにはフィン表面での水の滞留時間も短くなるため腐食の進行も回避して結果的に耐食性を向上させることができる。

【0003】 そこで従来からフィン表面の親水性を向上させるため、フィン材表面に種々の親水性処理を施すことが行なわれている。そしてこの場合、フィン材の基材であるアルミニウム合金薄板の表面に、下地処理としてクロメート処理やペイマイト処理などを行なって耐食性皮膜（下地皮膜）を形成した後、その耐食性皮膜上に親水性処理として水ガラスやコロイダルシリカなどの無機系塗料あるいは各種の有機系塗料を塗布して焼付け乾燥し、親水性塗膜を形成することが広く行なわれている。

【0004】 ところでアルミニウム合金製フィン材を用いてルームエアコン等の熱交換器を組立てるにあたっては、従来はフィン用アルミニウム合金薄板をフィン形状に成形して組立て、その後下地耐食性皮膜の形成や親水性塗膜形成を行なう方式、すなわちポストコート方式が一般的であったが、最近では主として生産性向上の観点から、成形加工前のフィン用アルミニウム合金薄板の表面に予め下地耐食性皮膜の形成や親水性塗膜の形成を行っておき、その後フィン形状に成形して組立てる方式、すなわちプレコート方式を適用することが多くなっている。そして後者のプレコート方式の場合、フィン材（すなわちプレコートフィン材）には、下地耐食性皮膜や親水性塗膜が形成された状態での成形性が良好であることが要求される。

【0005】 一方最近では、生産性向上や環境保護等の観点から、フィン材の成形加工時に低粘度で揮発性の高いプレス油を用い、プレス成形後は従来の如きトリクロロエチレンやアルカリ性脱脂剤による脱脂工程を省いて、加熱乾燥のみを行なうことが多くなっている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前述のようにアルミニウム合金薄板に予め下地耐食性皮膜および親水性塗膜を形成したプレコートフィン材を成形するにあたっては、成形性が良好であることが望まれるが、特に低粘度の揮発性プレス油を用いて成形する場合は、より一層成形性が優れていることが望まれる。しかしながら、従来一般のプレコートフィン材では、低粘度の揮発性プレス油を用いて成形した場合、成形時にカラー部での座屈や割れ、飛び等の成形欠陥が発生することが多く、その意味で成形性が良好とは言えなかったのが実情である。

【0007】 従来プレコートフィン材の成形性を向上させるための方法としては、例えば特開平4-198287号、特開平5-311123号、特公平1-21785号あるいは特公平2-25692号に示されるように、親水性塗膜の表面の潤滑性を良好にする方向で検討がなされていた。しかしながら低粘度の揮発性プレス油を用いて従来のプレコートフィン材を成形した場合、塗膜表面の動摩擦係数が低くて潤滑性が良好である場合でも、成形時に前述のような成形欠陥が発生することが判明している。この点について本発明者等が種々検討を重ねた結果、成形性には塗膜表面の潤滑性だけではなく、

塗膜と下地との密着性が大きな影響を与えていることが判明した。すなわち、低粘度の揮発性プレス油を用いて成形する場合、たとえ塗膜表面の動摩擦係数が低くても、塗膜と下地との密着性が悪ければ、成形中に塗膜が下地から剥離し、潤滑性に劣る下地（耐食性皮膜もしくはアルミニウム合金薄板表面）と成形用金型とが直接接触して、凝着（いわゆる焼き付き）が生じ、そのため前述のような座屈や割れ、飛び等の不具合が生じやすくなることが判明した。

【0008】したがってプレコートフィン材の成形性を改善して、低粘度揮発性プレス油を用いた成形加工においても座屈や割れ、飛びなどの成形欠陥の発生を確実に防止するためには、プレコートフィン材における親水性塗膜と下地との密着性を向上させる必要がある。また下地に対する親水性塗膜の密着性を向上させれば、塗膜の耐水性も向上し、結果的に耐食性の向上に寄与する。

【0009】一方従来、下地に対する親水性塗膜の密着性改善策としては、例えば特開平4-32583号や特開平4-32585号などに示されているように、クロメート処理などの下地耐食性皮膜を形成する前の段階においてアルミニウム合金薄板の表面性状を改善するために、アルミニウム合金薄板をアルカリ洗浄したりエッチングしたりすることが行なわれているが、これらの方策のみでは下地に対する親水性皮膜の密着性を十分に向上させることは困難であり、そのため低粘度の揮発性プレス油を用いての成形時に前述のような問題が発生していたのである。

【0010】すなわち、アルミニウム合金薄板に下地耐食性皮膜と親水性塗膜とを形成したプレコートフィン材では、アルミニウム合金薄板の表面に対する下地耐食性皮膜の密着性が良好であっても、下地耐食性皮膜自体が緻密でなくてその皮膜強度が低かったり、また下地耐食性皮膜に対する親水性塗膜の密着性が劣ったりすれば、特に低粘度揮発性プレス油を用いた成形時に塗膜が剥離しやすく、そのため前述のような問題が発生しやすかったのである。したがって単にアルミニウム合金薄板表面に対する下地耐食性皮膜の密着性が良好であるだけでは、塗膜の総合的な密着性が良好であるとは言えず、そのため特に低粘度揮発性プレス油を用いた成形時に前述のような問題が生じることを確実にかつ安定して防止することは困難であったのである。

【0011】この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、下地耐食性皮膜として特に塗布型クロメート皮膜が形成され、かつその塗布型クロメート皮膜上に親水性塗膜が形成された熱交換器用プレコートフィン材について、下地の塗布型クロメート皮膜自体の組成に注目し、その組成を適切に調整することにより、親水性塗膜の総合的な密着性を確実にかつ安定して向上させ、これによって低粘度の揮発性プレス油を用いて成形した場合においても安定して優れた成形性を示し、かつまた耐食性

にも優れた熱交換器用プレコートフィン材を提供することを目的とするものである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、プレコートフィン材における種々の下地耐食性皮膜のうち、クロメート皮膜、とりわけ塗布型クロメート皮膜に注目し、その塗布型クロメート皮膜の成分組成と、親水性塗膜の密着性との関係について種々検討を重ねた結果、塗布型クロメート皮膜を、Crの酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物、およびZrの酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物からなる複合皮膜とし、かつ皮膜中のクロム化合物を三価のクロムCr(III)の化合物が主体のものとするにより、その塗膜の密着性を確実にかつ安定して改善し得ることを見出し、この発明をなすに至ったのである。そしてこの発明では、塗布型クロメート皮膜を上述のような複合皮膜とするために、その皮膜に含まれる成分の組成、特にCr量、Cr/Zr比、P/Cr比、F/Cr比、三価クロムCr(III)/六価クロムCr(VI)比を適切に調整することとした。

【0013】具体的には、この発明は、アルミニウム合金基材表面に塗布型クロメート皮膜が形成され、かつその塗布型クロメート皮膜上に親水性塗膜が形成されてなる熱交換器用プレコートフィン材において、前記塗布型クロメート皮膜が、Crを $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 含有するとともに、Zr、P、F、O、Hをそれぞれ含有し、かつCr/Zrの重量比を0.5～5の範囲内、P/Crの重量比を0.1～1の範囲内、F/Crの重量比を0.04～2.5の範囲内とし、しかもクロム化合物中のCr(III)/Cr(VI)の重量比を9以上とした構成とされていることを特徴とするものである。

【0014】さらにこの発明の熱交換器用プレコートフィン材について詳細に説明する。

【0015】この発明の熱交換器用プレコートフィン材は、基本的には、塗布型クロメート処理として塗布型クロメート液をアルミニウム合金基材上に塗布し、焼付け乾燥のための加熱を行なって、皮膜としてアルミニウム合金基材上で固化させ、得られた塗布型クロメート皮膜上に親水性塗料を塗布し、焼付けて親水性塗膜を形成することにより得られる。

【0016】ここで、従来一般の塗布型クロメート液を用いた場合、その塗布型クロメート液をアルミニウム合金基材上に塗布した状態では、基材のAlが溶解されて $\text{Al}^{3+}$ イオンが発生し、塗布型クロメート液中の $\text{Cr}^{6+}$ イオンが還元されて三価クロムCr(III)の酸化物、水酸化物、塩などの三価クロムCr(III)の化合物が生成される。但し、このような反応が充分に進まない場合には六価クロムCr(VI)の化合物も残る。いずれにしても、塗布型クロメート皮膜は、これらのCr化合物を主体とし、そのCr化合物が皮膜として固定された状態となっている。なお従来一般の塗布型クロメート処理にお

いては、上述のような反応については、単に当然に生じるものと理解されていたに過ぎず、その反応による生成物の種類や塗布型クロメート皮膜の組成と塗膜の密着性との関係については十分な検討がなされていないのが実情である。

【0017】しかるに本発明者等が、塗布型クロメート液のアルミニウム合金基材表面での反応およびそれにより生成される化合物、ひいては塗布型クロメート皮膜の組成と、塗膜の密着性との関係について繰返し実験・検討を重ねた結果、アルミニウム合金基材表面での塗布型クロメート液の反応により、Crの酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物およびZrの酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物を生成させて、これらの複合化合物によって皮膜を構成させることによって、塗膜密着性、耐食性を大幅に向上させ得ることを見出した。すなわち、塗布型クロメート皮膜が、CrもしくはZrの単一の化合物からなる場合には優れた塗膜密着性、耐食性を得ることは困難であり、Cr化合物とZr化合物の複合皮膜とすることによりはじめて塗膜密着性、耐食性を大幅に向上させることができることを見出したのである。このようにCr化合物とZr化合物の複合皮膜とすることによって塗膜密着性、耐食性を改善し得る理由は未だ明確ではないが、現況では、これらの複合皮膜とすることにより、親水性塗膜焼付け時において塗布型クロメート皮膜の表面が溶解して、親水性塗膜と塗布型クロメート皮膜とが一体化し、塗膜密着性が高まるものと推察される。

【0018】また本発明者等は、塗布型クロメート皮膜におけるCr化合物とZr化合物の一部を不溶性のリン酸塩とすることにより、塗布型クロメート皮膜の耐水性、耐薬品性を向上させて、耐食性および塗膜密着性、特に2次塗膜密着性（長時間水に浸けた後の密着性）が向上することが判明した。

【0019】そしてまた、塗布型クロメート液にFを添加して、結果的に塗布型クロメート皮膜にフッ化物が含まれるようにすることにより、アルミニウム合金基材上に塗布された塗布型クロメート液とアルミニウムとの反応性を高め、次に述べるように塗布型クロメート液中のCr<sup>6+</sup>イオンを十分に還元させて、Cr<sup>3+</sup>イオンによる化合物、すなわち三価クロムCr(III)の化合物を十分に生成させることによって、塗膜密着性、耐食性を大幅に改善し得ることを見出した。すなわち塗布型クロメート液中のFは、塗布型クロメート液を基材アルミニウム合金に塗布した状態でその基材のアルミニウムの溶解を促進させる。このとき、 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$ の溶解反応により生じた電子 $e^{-}$ が塗布型クロメート液中のCr<sup>6+</sup>イオンをCr<sup>3+</sup>イオンへ還元させるに寄与し、そのCr<sup>3+</sup>イオンは三価クロムCr(III)のクロム化合物を生成するが、この三価クロムCr(III)のクロム化合物により構成される皮膜は、六価クロムCr(VI)のクロム化

合物により構成される皮膜よりも格段に緻密化し、したがって三価クロムCr(III)のクロム化合物は、塗布型クロメート皮膜の塗膜密着性および耐食性の向上に寄与する。また、Cr<sup>6+</sup>イオンの還元が十分に進まなければ塗布型クロメート皮膜中に六価クロムCr(VI)の化合物が多量に残存することになるが、六価クロムCr(VI)の化合物は一般に水溶性であるため、皮膜中の六価クロムCr(VI)が多ければ、プレコートフィンが水に曝された時に六価クロムCr(VI)が溶出して環境汚染の原因となる。したがって塗布型クロメート皮膜中のCrは、三価クロムCr(III)の化合物として存在することが望まれ、そのためにはFの添加によって塗布型クロメート液のアルミニウムとの反応性を高めることが有効である。

【0020】以上のように、塗布型クロメート皮膜の塗膜密着性、耐食性を改善するためには、皮膜をCr化合物（酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物）とZr化合物（酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物）からなる複合皮膜とする必要があり、また特にPの添加は耐水性、耐薬品性の向上を通じて耐食性、2次塗膜密着性の向上に有効であり、さらにFの添加は反応性を高めて三価クロムCr(III)の化合物の生成を促進することによる皮膜の緻密化を通じての塗膜密着性、耐食性の向上に有効である。そこでこの発明では、塗布型クロメート皮膜の構成成分として、CrのほかZr、P、Fを必須とした。またCrの化合物やZrの化合物、特に酸化物や水酸化物を生成させるためには、O、Hも必須であり、したがってO、Hも塗布型クロメート皮膜の必須構成成分とした。

【0021】さらにこの発明の熱交換器用プレコートフィン材における塗布型クロメート皮膜の成分組成範囲限定理由について説明する。

【0022】先ず塗布型クロメート皮膜のCr量については、金属Cr換算量として、 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲内とする。Cr量が $1 \text{ mg/m}^2$ 未満では、十分な塗膜密着性、耐食性が得られず、一方 $100 \text{ mg/m}^2$ を越えれば、皮膜にクラックが生じやすくなるなど皮膜が脆い状態となり、そのため塗膜密着性が低下してしまう。したがってCr量は $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲内とする必要がある。

【0023】また塗布型クロメート皮膜中のCr/Zrの比は、重量比で0.5～5の範囲内とする。Cr/Zr重量比が0.5未満では皮膜中のCr化合物が過剰となり、一方Cr/Zr重量比が5を越えれば皮膜中のZr化合物が過剰となり、いずれの場合も塗膜密着性、耐食性の大幅な改善を期待することができない。Cr/Zr重量比が0.5～5の範囲内となるようにCr化合物、Zr化合物を含有する場合にはじめて塗膜密着性、耐食性の大幅な向上を図り得ることが、本発明者等の実験により判明している。

【0024】さらに塗布型クロメート皮膜中のP/Cr

比は、重量比で0.1～1の範囲内とする必要がある。P/Cr重量比が0.1未満では、生成されるリン酸クロム塩とリン酸ジルコニウム塩の量が少なく、耐水性、耐薬品性の向上効果が得られず、そのため耐食性および塗膜2次密着性の向上を図ることが困難となる。一方P/Cr重量比が1を越えれば、皮膜中に過剰なリン酸塩が残存し、プレコートフィンが水に曝された場合にPが溶出して、環境汚染の原因となる。

【0025】また塗布型クロメート皮膜中のF/Cr比は、重量比で0.04～2.5の範囲内とする必要がある。皮膜中のF/Cr重量比が0.04未満では、塗布型クロメート液中のF量も少な過ぎて、塗布型クロメート液をアルミニウム合金基材表面に塗布した状態での塗布型クロメート液とアルミニウムとの反応性を十分に高めることができず、そのためCr<sup>6+</sup>イオンのCr<sup>3+</sup>イオンへの還元が十分に進まず、結果的に皮膜中に六価クロムCr(VI)が多量に残存して、プレコートフィンが水に曝された状態でCr(VI)が溶出し、環境汚染を招く原因となり、また皮膜中の三価クロムCr(III)の化合物の量が不足し、皮膜の緻密性を向上させることができないため、塗膜密着性、耐食性を十分に向上させることができない。一方皮膜中のF/Cr重量比が2.5を越えれば、F量が過剰となって皮膜中におけるフッ化アルミニウム等のフッ化物が増加し、皮膜の緻密さが失われて、塗膜密着性、耐食性が逆に低下してしまう。したがって皮膜中のF量は0.04～2.5の範囲内とする必要がある。

【0026】さらに塗布型クロメート皮膜におけるクロム化合物中の三価クロムCr(III)と六価クロムCr(VI)との比Cr(III)/Cr(VI)は、重量比にして9以上とする必要がある。Cr(III)/Cr(VI)重量比が9未満では、皮膜中の水溶性のCr(VI)化合物の量が多くなって、プレコートフィンが水に曝された状態でCr(VI)が溶出し、環境汚染の原因となるとともに、皮膜中のCr(III)化合物の量が充分ではないため、皮膜の緻密さを十分に高めることができず、塗膜密着性、耐食性を十分に向上させることができない。

【0027】なお塗布型クロメート皮膜中には、前述のCr, Zr, P, Fのほか、クロムやZrの酸化物、水酸化物等の化合物を生成するためにO, Hが含有される。これらのO量、H量については特に限定されるものではないが、Cr量およびCr/Zr重量比や、生成される酸化物、水酸化物の種類などの関係から、一般にはO量は、O/Cr重量比が0.5～3程度となるよう、またH量は、H/Cr重量比が0.05～0.25程度となるように含有させることが望ましい。但しこれらのO量、H量は、塗布型クロメート皮膜中の樹脂分に含有されるO, Hは除いているものとする。

【0028】なお塗布型クロメート皮膜には、前述のようなCr化合物、Zr化合物をアルミニウム合金基材表

面に皮膜として固定し、また成形性を向上させるために樹脂分を含ませても良い。その場合の樹脂分の量については特に限定されるものではないが、一般には樹脂/Cr重量比を0.1～1程度とすることが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】この発明の熱交換器用プレコートフィン材で基材として用いられるアルミニウム合金薄板は、要は従来から熱交換器用フィン材として使用されているものであれば良く、特に限定されるものではない。すなわち、JIS規格の1100合金、1050合金、1N30合金等の純アルミニウム系合金、あるいは2017合金、2024合金等のAl-Cu系合金、また3003合金、3004合金等のAl-Mn系合金、5052合金、5083合金等のAl-Mg系合金、さらには6061合金等のAl-Mg-Si系合金などを用いることができる。またアルミニウム合金基材の形状は、要は厚みが50～200μm程度の薄板であれば良く、シートあるいはコイルのいずれでも良い。

【0030】この発明の熱交換器用プレコートフィン材を製造するにあたっては、上述のようなアルミニウム合金基材（薄板）に対して、脱脂、水洗、乾燥、冷却を行なった後、塗布型クロメート液を塗布し、その後焼付け乾燥のための加熱を行なって基材上で皮膜として固化させ、得られた塗布型クロメート皮膜上に親水性塗膜を塗料を塗布し、焼付け乾燥を行なえば良い。

【0031】ここで、耐食性皮膜である塗布型クロメート皮膜を形成するために塗布型クロメート液をアルミニウム合金基材上に塗布するにあたっては、圧延や焼鈍によって生成された圧延油含有のアルミニウム酸化膜および水酸化膜を脱脂工程で除去しておく必要がある。この脱脂工程については特に限定されるものではないが、アルカリヒーターとして水酸化化合物、リン酸化合物、炭酸化合物、ケイ酸化合物などのアルカリ化合物の1種または2種以上を含有しかつアルミニウム合金基材表面の油分の除去および分散のためにHLBが11～15程度の界面活性剤を含有する脱脂処理剤を用いることが適当である。

【0032】このようにして圧延油を含有する酸化膜、水酸化膜が除去されたアルミニウム合金基材表面に塗布型クロメート液を塗布するための手段としては特に限定されるものではなく、一般にはロールコーターまたはスプレーなどによって塗布すれば良い。なお塗布時における塗布型クロメート液の温度（液温）は10～45℃の範囲内とすることが好ましい。

【0033】アルミニウム合金基材表面に塗布型クロメート液を塗布した後は、焼付け乾燥のための加熱を行なうが、塗布後、加熱を開始するまでの時間は0.5秒以上、60秒以下とすることが好ましい。また焼付け乾燥のための加熱は、40～300℃、好ましくは150～250℃の範囲内で数秒～数分、好ましくは5秒～3

0秒の条件とすれば良い。

【0034】このようにしてアルミニウム合金基材表面に形成される塗布型クロメート皮膜は、既に述べたようにCrを $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 含有するとともに、Zr、P、F、O、Hをそれぞれ含有し、かつCr/Zr重量比が0.5～5の範囲内、P/Cr重量比が0.1～1の範囲内、F/Cr重量比が0.04～2.5の範囲内、Cr(III)/Cr(VI)重量比が9以上にあるようなCr化合物（酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物）およびZr化合物（酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物）を主体とし、これらの化合物が樹脂によって皮膜として固定されたものとされている。そして塗布する塗布型クロメート液としても、上述のようにCr、Zr、P、F、O、Hを含有するものとする必要がある。

【0035】ここで、塗布型クロメート液におけるCr供給源として六価クロム酸（ $\text{CrO}_3$ ）、P供給源としてリン酸、F供給源としてフッ酸、Zr供給源としてフッ化Zr酸を含有するものを用いることが好ましいが、このままでは液中のCrの大半は $\text{Cr}^{6+}$ であるから、ホルムアルデヒド等の有機系の還元剤を加えて $\text{Cr}^{3+}$ を存在させておくことが望ましい。塗布型クロメート液中の $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ の比が0.5以上であれば、前述のような焼付け条件で皮膜中のCr(III)/Cr(VI)重量比を9以上に確保することができる。なお塗布型クロメート液における各元素の成分比については、既に述べた皮膜中の各成分重量比と同様な比となるように調整すれば良く、また濃度に関しては塗布装置の特性などによって適宜定めれば良い。さらに、塗布型クロメート液には皮膜を基材上に固定しかつ成形性を向上させるために樹脂を樹脂/Crの重量比が0.1～1程度となるように含有させるのが通常であるが、その樹脂としてはポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等、耐食性に優れたアクリル樹脂を用いることが好ましい。

【0036】塗布型クロメート皮膜上に形成される親水性塗膜の基材塗料としては、親水性を有するものであれば、有機高分子系塗料、無機系塗料のいずれを使用しても良い。親水性塗膜に使用される有機高分子系塗料基材としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系樹脂、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル等を主体としたアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂が適しており、これらの単独ポリマー、または2種以上の混合物あるいはこれらの共重合体であってもよい。またこれらの樹脂は自己架橋型のものであってもよく、必要に応じてヘキサブチロールメラミン、ヘキサブチロールメチルメラミンなどのメラミン化合物、エポキシ基を含有する化合物、ブチロール基を付加させた尿素あるいはイソシアナート基を有する化合物といった硬化剤が添加されていてもよい。一方親水性塗膜に使用される無機系塗料としては、水ガラス、コロ

イダルシリカ等を主体とする無機系塗料であってもよく、アクリル樹脂あるいはポリビニルアルコール等の混合塗料であってもよい。また、ジルコニウム酸等の金属架橋剤が添加されたものであってもよい。

【0037】さらにこれらの親水性塗膜形成塗料には、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン付加ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル等のノニオン系界面活性剤、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン系界面活性剤を含んでいてもよい。

【0038】なお親水性塗膜塗料の塗布量、加熱乾燥温度、加熱乾燥時間は、親水性塗膜形成塗料の特性、加熱乾燥炉の特性などにより特定することはできないが、有機高分子系の場合、皮膜量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ 、加熱乾燥温度は熱硬化タイプの場合、 $140 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、加熱乾燥時間は $5 \sim 60$ 秒、好ましくは $10 \sim 30$ 秒である。皮膜量が $0.1 \text{ g/m}^2$ 未満では親水性が不十分になりやすく、また $5 \text{ g/m}^2$ を越えても親水性が向上せず、コスト上昇を招くだけである。一方水ガラス系、コロイダルシリカ系などの無機系親水性塗膜の場合は、Si量で $20 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $50 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ の範囲がよい。 $50 \text{ mg/m}^2$ 未満では十分な親水性が得られず、また $400 \text{ mg/m}^2$ を越えても親水性がそれ以上向上しないだけでなく、析出したシリコン化合物が粉状となって塗膜密着性が低下し、プレス成形などにおいて塗膜が剥離しやすくなる等の問題が生じることになる。

【0039】

#### 【実施例】実施例1

基材として厚さ $0.1 \text{ mm}$ のアルミニウム合金薄板（JIS 1100合金H24材）を用意し、その薄板に界面活性剤を含むアルカリ系脱脂剤（日本ペイント（株）製、商品名：サーフクリーナー330）の1%水溶液によって $60^\circ\text{C}$ でスプレー脱脂（スプレー圧 $=2 \text{ kgf/cm}^2$ 、スプレー時間 $=10$ 秒）を行なった後、水洗乾燥を行なった。その後、クロム酸、リン酸、フッ酸、フッ化ジルコニウム酸を含みかつ組成比を種々変化した塗布型クロメート液を塗布し、 $150^\circ\text{C}$ 雰囲気 $15$ 秒加熱焼付けし、表1に示すような皮膜組成の塗布型クロメート皮膜を作製した。この塗布型クロメート皮膜上に親水性塗料として水ガラス系塗料（日本ペイント（株）製、商品名：SAT131）を塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で $20$



秒加熱焼付けし、S i 量で  $200 \text{ mg/m}^2$  の親水性塗膜を形成して、プレコートフィン材を得た。

【0040】得られたプレコートフィン材について、次のようにして塗膜密着性、耐食性、Cr および P の溶出を調べた。

【0041】塗膜密着性：3/16 in  $\phi$  鋼球、荷重 100 gf、無潤滑状態で塗膜表面同一箇所を摺擦させ、塗膜剥離までの回数を調べた。評価基準は次の通りである。

◎：15 回摺動しても剥離なし

○：10 回以上 15 回未満で剥離

△：5 回以上 10 回未満で剥離

×：1 回以上 5 回未満で剥離

【0042】耐食性：塩水噴霧試験 (SST) を 1000 時間行なって、次のように評価した。

10

\*○：腐食面積率 0.25% 未満

△：腐食面積率 0.25% 以上 2.5% 未満

×：腐食面積率 2.5% 以上

【0043】Cr 溶出、P 溶出：プレコートフィン  $0.3 \text{ m}^2$  を純水 200 ml 中に 72 時間浸漬し、その液中の Cr と P の量を ICP で測定し、次のように評価した。

◎：0.1 ppm 以下

○：0.1 ppm 以上 0.3 ppm 未満

△：0.3 ppm 以上 0.7 ppm 未満

×：0.7 ppm 以上

【0044】これらの評価結果を表 1 中に併せて示す。

【0045】

【表 1】

表 1

		塗布型クロメート皮膜の成分組成					評 価			
		Cr ( $\text{mg/m}^2$ )	Cr/Zr (重量比)	P/Cr (重量比)	F/Cr (重量比)	Cr(III)/Cr(VI) (重量比)	塗膜 密着性	耐食性	Cr 溶出	P 溶出
実 施 例	1-1	1	5	0.1	0.04	9.2	◎	○	○	○
	1-2	10	0.5	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	1-3	10	1	0.25	2	10	◎	○	○	◎
	1-4	20	5	0.25	2	9.5	◎	○	○	◎
	1-5	20	1	0.1	2	10	◎	○	○	◎
	1-6	20	0.5	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	1-7	20	1	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	1-8	20	5	0.25	2	9.5	◎	○	○	◎
	1-9	20	1	0.5	2	11	◎	○	◎	○
	1-10	20	1	1	2	12	◎	○	◎	○
	1-11	50	1	0.25	0.04	9	◎	○	○	○
	1-12	50	1	0.25	1	9.8	◎	○	○	◎
	1-13	50	1	0.25	2.5	13	◎	○	○	◎
	1-14	100	0.5	0.25	2.5	13	◎	○	○	◎
比 較 例	1-1	20	Zr=0	0.25	2	9.6	×	×	○	○
	1-2	20	1	0.05	2	10	△	×	○	◎
	1-3	20	1	2	2	12	○	○	◎	×
	1-4	20	1	0.25	0.01	6	○	△	×	○
	1-5	20	1	0.25	0	3	×	△	×	◎
	1-6	20	1	0.25	3	15	×	○	◎	◎

【0046】実施例 2

実施例 1 と同様にして塗布型クロメート皮膜を形成した後、親水性塗膜塗料として、有機系塗料（日本ペイント（株）製、商品名：SAT240）を塗布し、 $200^\circ\text{C}$  で 20 秒加熱焼付けし、皮膜量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の親水性塗膜を形成し、プレコートフィン材を得た。

※

表 2

		塗布型クロメート皮膜の成分組成					評 価			
		Cr ( $\text{mg/m}^2$ )	Cr/Zr (重量比)	P/Cr (重量比)	F/Cr (重量比)	Cr(III)/Cr(VI) (重量比)	塗膜 密着性	耐食性	Cr 溶出	P 溶出
実 施 例	2-1	1	5	0.1	0.04	9.2	◎	○	○	○
	2-2	10	0.5	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	2-3	10	1	0.25	2	10	◎	○	○	◎
	2-4	20	5	0.25	2	9.5	◎	○	○	◎
	2-5	20	1	0.1	2	10	◎	○	○	◎
	2-6	20	0.5	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	2-7	20	1	0.25	2	11	◎	○	◎	◎
	2-8	20	5	0.25	2	9.5	◎	○	○	◎
	2-9	20	1	0.5	2	11	◎	○	◎	○
	2-10	20	1	1	2	12	◎	○	◎	○
	2-11	50	1	0.25	0.04	9	◎	○	○	○
	2-12	50	1	0.25	1	9.8	◎	○	○	◎
	2-13	50	1	0.25	2.5	13	◎	○	○	◎
	2-14	100	0.5	0.25	2.5	13	◎	○	○	◎
比 較 例	2-1	20	Zr=0	0.25	2	9.6	△	×	○	○
	2-2	20	1	0.05	2	10	△	×	○	◎
	2-3	20	1	2	2	12	○	○	◎	×
	2-4	20	1	0.25	0.01	6	○	△	×	○
	2-5	20	1	0.25	0	3	△	△	×	◎
	2-6	20	1	0.25	3	15	×	○	◎	◎

【0049】表 1、表 2 に示すように、塗布型クロメート皮膜の組成がこの発明の範囲内となった実施例 1-1 ～ 1-14、実施例 2-1 ～ 2-14 の各プレコートフ

50

【0047】各プレコートフィン材について、実施例 1 と同様にして塗膜密着性、耐食性、Cr および P の溶出を調べた。その結果を表 2 中に併せて示す。

【0048】

【表 2】

イン材においては、いずれも良好な塗膜密着性を示すとともに耐食性に優れており、しかも水に曝した場合の Cr 溶出、P 溶出も少なく、環境汚染のおそれもないこと

が確認された。

【0050】一方、比較例1-1, 2-1は塗布型クロメート皮膜中のCr/Zr重量比が0.5未満であった例であるが、これらの場合は塗膜密着性、耐食性がともに劣っていた。また比較例1-2, 2-2は、塗布型クロメート皮膜中のP/Cr重量比が0.04未満であった例であるが、これらの場合は塗膜密着性にやや劣るとともに耐食性に劣っていた。そしてまた比較例1-3, 2-3は、皮膜中のP/Cr重量比が1を越えていた例であるが、これらの場合は塗膜密着性、耐食性は比較的良好なものの、P溶出が多いことが判明した。さらに比較例1-4, 2-4は、皮膜中のF/Cr重量比が0.04未満でかつCr(III)/Cr(VI)重量比が9未満の例であるが、これらの場合は耐食性が若干劣り、またCr溶出が多いことが判明した。また比較例1-5, 2-5は、皮膜中にFが含まれず、またCr(III)/Cr(VI)重量比が極端に小さいものであるが、これらの場合は塗膜密着性に劣るとともに耐食性にもやや劣り、しかもCr溶出が多いことが判明した。さらに比較例1-6, 2-6は、皮膜中のF/Cr比が2.5を越えて高い例\*20

\*であるが、これらの場合も塗膜密着性に劣ることが判明した。

【0051】

【発明の効果】前述の実施例からも明らかのように、この発明の熱交換器用プレコートフィン材は、アルミニウム合金からなる基材表面に塗布型クロメート皮膜が形成されかつその塗布型クロメート皮膜上に親水性塗膜が形成されてなる熱交換器用プレコートフィン材として、塗布型クロメート皮膜の組成を適切に設定して、塗布型クロメート皮膜を、クロム化合物、特にCr(III)の酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物と、ジルコニウム化合物、特にZrの酸化物、水酸化物、リン酸塩、フッ化物からなる皮膜とすることにより、従来よりも大幅に塗膜の密着性を向上させることができ、そのためプレコートフィン材の成形時に塗膜が剥離するおそれが少なく、特に低粘度の揮発性プレス油を用いて成形加工を行なう場合でも、カラー部などによる座屈や割れ、飛び等の成形欠陥が生じることなく、安定して良品に成形することができ、また耐食性も著しく優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 延義  
東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 スカイ  
アルミニウム株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA09 BA06 BA12 BB02 BB06  
BB08 CA16 CA18 CA19 CA21  
CA26 CA28 CA39 DA02 DA15  
DA16 EB08